

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-147956

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月2日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 G 77/06

C 0 8 G 77/06

審査請求 有 請求項の数 1 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平9-331129

(22) 出願日 平成9年(1997)11月14日

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74) 上記1名の復代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

(71) 出願人 000109185

ダウ コーニング アジア株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目1番3号

(74) 上記1名の代理人 弁理士 池浦 敏明

(72) 発明者 ファベリス ロシニョール

北海道札幌市豊平区月寒東2条17丁目2番

1号 工業技術院北海道工業技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリジフェニルシロキサンの製膜方法

(57) 【要約】

【課題】 成形加工が極めて困難なポリジフェニルシロキサンの製膜方法を提供する。

【解決手段】 基板上に環状ジフェニルシロキサン膜を形成し、該膜上に金、白金、パラジウム、銅及び銀からなる群から選ばれた金属からなる金属微粒子層を形成した後、該環状ジフェニルシロキサン膜をポリジフェニルシロキサンの分解温度未満の温度で加熱して該環状ジフェニルシロキサンを開環重合させることを特徴とするポリジフェニルシロキサンの製膜方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に環状ジフェニルシロキサン膜を形成し、該膜上に金、白金、パラジウム、銅及び銀からなる群から選ばれた金属からなる金属微粒子層を形成した後、該環状ジフェニルシロキサン膜をポリジフェニルシロキサンの分解温度未満の温度で加熱して該環状ジフェニルシロキサンを開環重合させることを特徴とするポリジフェニルシロキサンの製膜方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱性を有しかつ溶解性の乏しいポリジフェニルシロキサン膜を基板上に容易に構築するためのポリジフェニルシロキサンの製膜方法に関する。

【0002】

【従来の技術】高分子材料を電気素子、光素子の部材への応用する際、基板上へ薄い膜（フィルム）を形成することが重要な技術要素であることは周知である。熔融成形で形成したフィルムを基体上に張り合わせるよりも、溶媒に高分子を溶解して塗布するのが一般的である。ポリシロキサンは分解温度が高く、電気的性質が優れた高分子材料として種々の用途で使用されている。ポリシロキサンの中でもポリジフェニルシロキサンは、高い結晶性を有する熱可塑性高分子として知られ、耐熱性に優れている。ポリジフェニルシロキサンの一つの製造方法は、フェニル基置換環状シロキサンをアルカリ、或いはアルカリ土類金属を触媒として開環重合する方法が取られている。しかし、この方法では、不融、不溶性のポリジフェニルシロキサンを与えるため、成形ができない高分子しか得られない。近年、重合度を低く押さえ溶媒に対する溶解性を保持させ、有機化学的に結合させうる官能基を末端に導入して加工した後オリゴマーを高分子化する方法が提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、成形加工が極めて困難なポリジフェニルシロキサンの製膜方法を提供することをその課題とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明によれば、基板上に環状ジフェニルシロキサン膜を形成し、該膜上に金、白金、パラジウム、銅及び銀からなる群から選ばれた金属からなる金属微粒子層を形成した後、該環状ジフェニルシロキサン膜をポリジフェニルシロキサンの分解温度未満の温度で加熱して該環状ジフェニルシロキサンを開環重合させることを特徴とするポリジフェニルシロキサンの製膜方法。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明で用いる環状ジフェニルシ

ロキサンとしては、ヘキサフェニルシクロトリシロキサンや、オクタフェニルシクロテトラシロキサンが挙げられるが、前者の方が開環の重合に必要とされる環歪みエネルギーが大きいため好ましく使用される。

【0006】本発明は基板上に環状ジフェニルシロキサン膜を形成し、その上に所定の金属微粒子層形成し、これを加熱して開環重合によりポリジフェニルシロキサンを得るものである。前記環状ジフェニルシロキサン膜は、好適には、蒸着法により形成される。この場合には、環状ジフェニルシロキサンを減圧下において加熱気化させ、基板上に堆積させる。この方法においては、基板表面を蒸着速度を速める環状ジフェニルシロキサンの開環反応を起こさない温度に加熱してにおいても構わない。前記蒸着法には、スパッタ法や、CVD法、真空蒸着法等が含まれる。また、基板上に環状ジフェニルシロキサン膜を形成する他の方法としては、環状ジフェニルシロキサンの有機溶媒溶液をスピンコート法やバーコート法、浸漬法等によって基板上に塗布し、乾燥する方法が挙げられる。環状ジフェニルシロキサンを溶解させるための有機溶媒としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；塩化メチレン、クロロホルム、塩化エチレン等のハロゲン化炭化水素等が挙げられる。その乾燥雰囲気としては、大気、不活性ガス、真空雰囲気等が採用される。環状ジフェニルシロキサン膜の厚さは重要ではなく、目的、用途に応じて設定される。

【0007】前記基板としては、シリコンウエハー、金属、セラミックス、プラスチック等の各種の材料からなるものが使用される。基板の表面形状は、平面状や、曲面状、球面状等の各種の形状であることができる。

【0008】前記のようにして基板上に形成された環状ジフェニルシロキサン膜上には、金属微粒子層を形成するが、このためには、蒸着法、スパッタリング法、レーザーアブレーション法等を用いることができる。使用される金属は、金、白金、パラジウム、銅及び銀からなる群から選ばれる1種の金属又は2種以上の金属の組合わせでもよい。

【0009】金属微粒子層は、金属微粒子が環状ジフェニルシロキサン膜に拡散し得るならば、その厚さは重要ではなく、連続相であることもない。

【0010】次に、前記のようにして基板上に形成され、表面層として金属微粒子層が形成された環状ジフェニルシロキサン膜は、これをポリジフェニルシロキサンの分解温度未満の温度で加熱する。この加熱によって、金属微粒子は、膜中に拡散してその開環重合を誘起させる。これによって、基板上の環状ジフェニルシロキサン膜は、ポリジフェニルシロキサン膜に変換される。前記環状ジフェニルシロキサン膜の加熱温度は、それが開環重合する温度であればよく、その融点より低い温度でもよいが、得られる重合体膜の内部応力を除去した安定な構造の重合膜を迅速に形成するには、その融点以上の温

度であることが好ましい。従って、前記加熱温度は、その環状ジフェニルシロキサンの融点よりも30～50℃低い温度から、重合体の分解温度より低い温度であり、好ましくは環状ジフェニルシロキサンの融点以上でその重合体の分解温度より低い温度である。環状ジフェニルシロキサンがヘキサフェニルシクロトリシロキサンの場合には、その融点である188℃からその重合体（ポリジフェニルシロキサン）の分解温度である約500℃の範囲の温度の使用が好ましい。さらに、重合速度の点からは、高い温度の使用が好ましく、特に、ポリジフェニルシロキサンの相転移温度は約250℃であることから、200～300℃の温度の使用がより好ましい。加熱雰囲気は特に制約されず、不活性ガス雰囲気、真空雰囲気、空気雰囲気等である。

【0011】前記加熱による環状ジフェニルシロキサンの重合は、酸素によって禁止されない機構で重合が進行していることを示す。加熱によって環状ジフェニルシロキサンの開環重合が生じ、ポリジフェニルシロキサンが生成したことは、その赤外スペクトルを観測することにより確認することができる。即ち、その赤外スペクトルを測定すると、ヘキサフェニルシクロトリシロキサン構造に由来する1000 cm^{-1} ～1100 cm^{-1} 付近にある3本のピークがブロードな1本の吸収に変化することから環状ジフェニルシロキサンが開環重合したことが容易に確認される。

【0012】このようにして得られたポリジフェニルシロキサン膜表面からは金属微粒子層が消失することが確認されている。つまり、加熱による重合工程中に金属微粒子が環状ジフェニルシロキサン中に拡散し、その結果、重合膜中に分散する。ESCAを用いて表面観測したとき金属原子を示すピーク強度は極端に微弱であるが、その膜をエッチングしていくと膜内部に金属が分布していることが認められている。

【0013】因みに、予め本発明で使用される金属微粒子膜を基体上に形成させておき、その上にヘキサフェニルシクロトリシロキサン膜を形成させて同様の加熱条件で処理しても、目的とするポリジフェニルシロキサンは実質上生成しない。また、金属微粒子層を有していないヘキサフェニルシクロトリシロキサン膜は同一条件では重合しない。本発明における重合機構は現時点では定かでないが、金属微粒子が環状ジフェニルシロキサン膜中に拡散し、酸素に影響されない機構で重合が進行するものと考えられている。

【0014】本発明では、金属微粒子層をパターン状に環状ジフェニルシロキサン膜上に形成させて加熱するこ

とによって、ポリジフェニルシロキサンのパターンを容易に作成することができる。金属微粒子層が施されていない部分の環状ジフェニルシロキサン膜は、上述の温度処理だけでは重合しないため、環状ジフェニルシロキサンを溶解する溶媒で溶解除去することができる。

【0015】

【発明の効果】本発明により、基板上への薄膜形成を含めてポリジフェニルシロキサン膜の形成が可能となり、また、耐熱性、耐溶剤性に優れたポリジフェニルシロキサンパターンを形成することができる。

【0016】

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに詳述する。

【0017】実施例1

再結晶したヘキサフェニルシクロトリシロキサンをシリコンウエハー上に真空蒸着して厚さ1.2ミクロンの膜を形成し、その上に白金/パラジウム（重量比＝80/20）を 10^{-3} Torrの空気プラズマでスパッタして、4nmのPt/Pd微粒子層を形成した。これを真空チャンバーから取り出し、予め240℃に加熱した加熱炉で、空気中で2時間加熱した。生成した膜の赤外吸収スペクトルを測定した。その結果、ヘキサフェニルシクロトリシロキサンが開環重合したことが確認された。また、この膜については、熱重合で得たポリジフェニルシロキサンの赤外吸収スペクトルと同じスペクトルが観測された。このことから、ポリジフェニルシロキサンが生成したことが確認された。

【0018】実施例2

実施例1において、白金/パラジウムに代えて銅を用いた以外は同様にして実験を行い、ヘキサフェニルシクロトリシロキサン膜上に3nmの銅微粒子層を形成した。これを空气中、240℃で2時間加熱した。得られた重合体膜の赤外吸収スペクトルを測定した。前記実施例1の場合と同じスペクトルが観測され、ポリジフェニルシロキサンの生成が確認された。

【0019】実施例3

実施例1において、オクタフェニルシクロテトラシロキサンを用いたほかはまったく同様にして実験を行った。得られた重合体膜のスペクトルを測定したところ、ポリジフェニルシロキサンと同じスペクトルが観測され、ポリジフェニルシロキサンが生成したことが確認された。

【0020】比較例1

銅微粒子層をシリコン基板上に形成しておき、その上にヘキサフェニルシクロトリシロキサンを蒸着し、実施例1と同じ条件で加熱したが、この場合にはポリジフェニルシロキサンは生成しなかった。

フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 正昭

北海道札幌市豊平区月寒東 2 条 17 丁目 2 番
1 号 工業技術院北海道工業技術研究所内

(72)発明者 中田 善徳

北海道札幌市豊平区月寒東 2 条 17 丁目 2 番
1 号 工業技術院北海道工業技術研究所内

(72)発明者 永井 秀明

北海道札幌市豊平区月寒東 2 条 17 丁目 2 番
1 号 工業技術院北海道工業技術研究所内

(72)発明者 奥谷 猛

北海道札幌市豊平区月寒東 2 条 17 丁目 2 番
1 号 工業技術院北海道工業技術研究所内

(72)発明者 櫛引 信男

神奈川県藤沢市辻堂元町 2-21-10-305

(72)発明者 村上 正志

神奈川県秦野市尾尻 389-3

(72)発明者 小川 ▲琢▼哉

神奈川県秦野市千村 286-10